BEITRÆGE ZUR KENNTNISS DER GECHLORTEN NAPHTALINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

JULIUS BUEB

AUS FREIBURG I. B.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

BEITRÆGE ZUR KENNTNISS DER GECHLORTEN NAPHTALINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

JULIUS BUEB

AUS FREIBURG I. B.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

SEINEN THEUERN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0151

Von den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den von diesen sich ableitenden Derivaten ist neben Benzol wohl das Naphtalin derjenige, der am eingehendsten untersucht worden ist. Aber trotz dieses genauen Studiums herrscht doch über die einfachsten Abkömmlinge des Naphtalins, wie über die Chlorsubstitutionsproducte, noch manche Unklarheit. Diese tritt namentlich zu Tage bei einigen Trichlornaphtalinen, deren Schmelzpunkt zwischen 80° und 90° C. liegend angegeben wird.

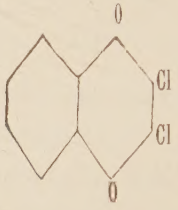
So wurde im hiesigen Universitätslaboratorium von Claus und Knyrim[1] ein Trichlornaphtalin dargestellt durch Einwirkung von vier Mol. Phosphorpentachlorid auf ein Mol. α-naphtolβ-sulfonsaures Natrium, das den Schmelzpunkt von 90° C. zeigt.

In diesem Trichlornaphtalin nehmen die Chloratome die Stellung α_1 β_1 β_2 ein, was von Claus und Knyrim nachgewiesen worden ist:

1) Durch Oxydation desselben mit Salpetersäure zu Phtalsäure, wodurch festgestellt ist, dass die drei Chloratome an einer Seite des Naphtalinkerns gelagert sind.

[1] Freiburger Inaugural-Dissertation 1885.

2) Durch die Oxydation des Trichlornaphtalins, resp. des ihm entsprechenden Dichlor- α naphtols zu dem Dichlor- α naphtochinon, dem folgende Constitution zukommt:



Da hier ein Sauerstoffatom ein Chloratom in α Stellung verdrängt hat, muss dem Trichlornaphtalin für seine Chloratome die Stellung α_1 β_1 β_2 zukommen.

Nun ist aber noch ein Trichlornaphtalin, das seine Chloratome in den Stellungen α_1 β_1 β_2 haben soll, bekannt: Faust und Saame[1] erhielten dasselbe aus α Monochlornaphtalintetrachlorid durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge. Dasselbe schmilzt bei 81° C.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus stellte ich mir das Faust und Saam'sche Trichlornaphtalin dar und verglich es mit dem von Claus und Knyrim erhaltenen, um zu sehen, ob hier wirklich verschiedene Individuen vorliegen, oder ob man es mit Variationen desselben Körpers, die sich nur durch eine Schmelzpunktsdifferenz von 9° C. unterscheiden, zu thun hat.

[1] Annalen 160. 71.

Ausser diesen zwei erwähnten Trichlornaphtalinen sind noch zwei andere bekannt, für die ebenfalls der Schmelzpunkt zu 90 ° C. angegeben ist.

Das eine davon wurde erst kürzlich im hiesigen Laboratorium von Claus und Schmidt [1] dargestellt, nämlich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf β naphtol- β disulphonsaures Natrium.

Da es Claus und Schmidt gelang, daraus ein Trichlornaphtochinon zu erhalten, so ist für die Chloratome dieses Chlornaphtalins die Stellung β_1, β_2, β bedingt, so dass dieses Trichlornaphtalin, welches die Chloratome auf beide Seiten des Naphtalinkerns vertheilt enthält, bei meinen Untersuchungen nicht in Betracht kommt.

Das andere Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 90 ° C. wurde von Atterberg [2] durch Chloriren von α Mononitronaphtalin erhalten: Welche Stellung den Chloratomen in dieser Verbindung zukommt, ist nicht untersucht worden.

Im Fernern führe ich die noch bekannten Trichlornaphtaline an, die aber bei meinen Untersuchungen nicht weiter in Betracht kommen.

Aus Dichlornaphtalin α sulfonsäure und Phosphorpentachlorid erhielt Widmann [3] ein bei 103 ° C. schmelzendes Trichlornaphtalin.

---

[1] Inaugural-Dissertation 1886. Freiburg.

[2] B. 9. 626.

[3] O. 12. 2230.

Ein weiteres Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 131° C. resultirt aus β Dinitronaphtalin bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid[1].

Cléve[2] gelangt zu einem Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 65° C. bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Nitro-η-dichlornaphtalin.

Endlich stellte Widmann[3] noch ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 56° C. dar, indem er Phosphorpentachlorid auf Dichlornaphtalinsulfonsäurechlorid einwirken liess.

Als Ausgangsmaterial bei den folgenden Untersuchungen diente mir das von Herrn Professor Claus zur Verfügung gestellte Nitronaphtalin. Indem ich versuchte, die zu meinen Betrachtungen erforderlichen Trichlornaphtaline, zum Theil wenigstens, durch Chloriren eben von diesem α Nitronaphtalin herzustellen, wurde ich durch die Entstehung vieler anderer Naphtalinderivate dazu bewogen, die Einwirkung des Chlors unter den verschiedensten Bedingungen auf α Mononitronaphtalin zu untersuchen.

Dabei ergaben sich folgende interessante Tatsachen:

1) Unter gewissen Bedingungen substituirt Chlor Wasserstoffatome des Naphtalinkerns, ohne vorerst

[1] Atterberg B. 9. 1187.
[2] BC. 29. 500.
[3] B. 12. 962.

die Nitrogruppe anzugreifen. Erst wenn die Substitution weit genug vorgeschritten, oder wenn die Temperaturen geändert werden, wird auch die Nitrogruppe durch Chlor verdrängt.

2) Die Nitrogruppe des Nitronaphtalins wird durch Chlor verdrängt, ohne dass weitere Substitution erfolgt.

3) Der Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor erfolgt gleichzeitig mit der Substitution der Wasserstoffatome durch Clor.

4) Nebenbei treten auch Additionsreaktionen auf, die unter ähnlichen Umständen, wie die Substitutionsreaktionen erfolgen können.

Darstellung des Faust und Saam'schen Trichlornaphtalins.

Die Darstellung dieses bei 81 ° C. schmelzenden Trichlornaphtalins geht in drei Phasen vor sich: Zuerst wird aus dem α- Nitronaphtalin α-Monochlornaphtalin gebildet, daraus entsteht dann das α Monochlornaphtalintetrachlorid, aus welchem nach Angabe von Faust und Saame das Trichlornaphtalin erhalten wird.

Man verfährt dabei am zweckmässigsten so:

Zweihundert Gramm α Nitronaphtalin werden auf dem Wasserbad geschmolzen, und so lange Chlor zugeleitet, bis das Reaktionsprodukt auch in der Kälte nicht mehr erstarrt. Die entstandene braune flüssige Masse wird der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei weitaus der grösste Teil als helles gelbes Oel überdestillirt, das mit dem bekannten α Monochlornaphtalin in allen Eigenschaften übereinstimmt.

Nach Angabe von Faust und Saame [1] leitete ich jetzt in eine mit Kältemischung umgebene Chloroformlösung dieses α-Monochlornaphtalins längere Zeit Chlor ein. Aus der Chloroformlösung scheiden sich dann nach mehrtägigem Stehen schöne grosse gelbe Krystalle aus, die den Schmelzpunkt des α- Monochlornaphtalintetrachlorid, 132 ° C. (uncorr.) zeigen.

[1] Annalen 160. 70.

Dieselben wurden jetzt im Rückflusskühler längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht, und das entstandene Produkt mehrmals mit Alkohol umkrystallisirt, oder besser, um sofort ganz reines Produkt zu erhalten, mit Wasserdämpfen überdestillirt. Der aus Alkohol in schönen langen Nadeln krystallisirende Körper zeigt den constanten Schmelzpunkt von 81 ° C. (uncorr.), ist also das Faust und Saam'sche Trichlornaphtalin.

Bei einer Vergleichung mit dem Knyrim'schen Trichlornaphtalin, das bei 90 ° C. schmilzt, in feinen kleinen Nadeln aus Alkohol krystallisirt und leicht sublimirt, während das Faust und Saam'sche diese Eigenschaft nicht besitzt, ergiebt sich sofort, dass hier zwei gänzlich verschiedene Körper vorliegen.

Dass das Faust und Saam'sche Trichlornaphtalin seine Chloratome in den Stellungen α_1 β_1 β_2 besitzt, glaubt Widmann[1] dadurch bewiesen zu haben, dass es ihm gelang, daraus durch Oxydation mit Salpetersäure im eingeschlossenen Rohr eine Trichlornitrophtalsäure zu erhalten. Daraus aber erhellt nur, dass die Chloratome an einer Seite des Naphtalinkerns liegen; sie können aber sowohl in den Stellungen α_1 β_1 β_2, wie α_1 β_1 α_2 sich befinden, da aus beiden Trichlornaphtalinen mit so gelagerten Chloratomen eine Trichlornitrophtalsäure abgeleitet werden kann.

[1] Annalen 160. 71.

Da aber das Knyrim'sche Trichlornaphtalin, wie oben ausgeführt, seine Chloratome in der Stellung α_1 β_1 β_2 besitzt und für die Chloratome des Faust und Saam'schen, wie eben gezeigt, nur die Stellungen α_1 β_1 β_2 oder α_1 β_1 α_2 möglich sind, so ergiebt sich direkt, dass in dem Faust und Saam'schen Trichlornaphtalin den Chloratomen die Stellung α_1 β_1 α_2 zukommen muss.

Darstellung des Atterberg'schen Trichlornaphtalins.

Bei der Darstellung dieses Trichlornaphtalins verfuhr ich nach den Angaben von Atterberg [1]. Nitronaphtalin wurde auf dem Wasserbad geschmolzen und dann so lange Chlor zugeleitet, bis das Reaktionsprodukt nicht mehr erstarrte. Das gebildete braune dickflüssige Oel wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Aus den über 300 ° C. übergehenden Produkten, die einen schön gelb gefärbten Körper bilden und aus Ligroïn in prachtvollen gelben Nadeln krystallisiren, gewann Atterberg sein Trichlornaphtalin. Er nahm an, dass die gelbe Färbung der Nadeln von noch unverändertem Nitronaphtalin herrühre, und behandelte sie deshalb mit Zink und Salzsäure, um das vorhandene Nitronaphtalin in Naphtylamin überzuführen, das in Wasser löslich ist und so leicht von dem gechlorten

[1] Berl. Ber. 9. 926.

Naphtalin getrennt werden konnte. Auf diese Weise erhielt er einen weissen aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln krystallisirenden bei 90° C. (uncorr.) schmelzenden Körper, der seiner Analyse nach ein Trichlornaphtalin ist.

Ich verfuhr ebenso mit den gelben Nadeln und erhielt auf diese Weise nach mehrmaligem Umkrystallisiren denselben c. bei 90° C. (uncorr.) schmelzenden Körper. Um zu sehen, ob derselbe ganz rein ist, unterwarf ich ihn der Destillation mit Wasserdämpfen, krystallisirte das Destillat dann wieder aus Alkohol um und erhielt nun einen in schönen weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der aber erst bei 95—96° C. (uncorr.) einen constanten Schmelzpunkt zeigt. Die Analyse stimmte gut auf ein Trichlornaphtalin.

Chlorbestimmung:

0,314 gr. Substanz gaben 0,5901 AgCl entsprechend 46,24 % Cl.

Verbrennung:

0,3216 gr. Substanz gaben:
0,6077 gr. CO_2 und
0,0801 gr. H_2O, entsprechend:
51,54 % C
2,72 % H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 51,54	51,83
H = 2,72	2,16
Cl = 46,24	46,04.

Es scheint also darnach das von Atterberg erhaltene Trichlornaphtalin nicht ganz rein gewesen zu sein und erst durch die Destillation mit Wasserdampf in ein völlig reines Produkt übergeführt zu werden.

Dass dieses Trichlornaphtalin sowohl von dem Faust und Saam'schen, als von dem Knyrim'schen gänzlich verschieden ist, ergiebt sich bei Vergleichung der drei Trichlornaphtaline. Von dem Faust und Saam'schen differirt das hier beschriebene um 15° C., so dass eine Idendität ausgeschlossen ist. Während das Knyrim'sche bei 90° C. schmilzt und leicht sublimirt, schmilzt das von mir hier dargestellte erst bei 96° C. und sublimirt nicht, ist also auch von dem von Knyrim dargestellten Trichlornaphtalin verschieden.

Um nun zu bessern Ausbeuten an mehrfach gechlorten Naphtalinen zu kommen, leitete ich jetzt Chlor nicht mehr in geschmolzenes, sondern in bis zur Siedetemperatur erhitztes Nitronaphtalin.

Während bei dem ersten Versuche, in dem ich das Nitronaphtalin nur auf dem Wasserbade erhitzte, Chlor zuerst auf die Nitrogruppe nicht einwirkte, sondern erst bei starkem Erhitzen dieselbe verdrängte, erfolgte jetzt beim Einleiten von Chlor in siedendes Nitronaphtalin **sofort** eine starke Entwicklung von rothen Dämpfen und von Salzsäure. Es wirkt also das Chlor hier so ein, dass es zu gleicher Zeit Wasserstoff substituirt und die Nitro-

gruppe ersetzt. Nachdem die Entwicklung der rothen Dämpfe beendet war, unterbrach ich den Chlorstrom und unterwarf das dickflüssige Oel, aus dem kein Körper durch Krystallisation isolirt werden konnte, der Destillation. Es destillirte zuerst wenig α-Monochlornaphtalin über. Die Temperatur stieg sodann rasch auf 300 ° C. und es destillirte wieder ein Oel über, das in der Vorlage sofort zu einem gelben Körper erstarrte, der aus Alkohol in schön gelben Nadeln krystallisirte, die aber keinen constanten Schmelzpunkt zeigten.

Es scheinen hier wieder Chlornaphtaline vorzuliegen, die durch anhängendes Nitronaphtalin oder durch Nitrochlornaphtaline verunreinigt sind.

Da sich diese gelben Nadeln an der Luft rasch bräunen, wahrscheinlich unter Bildung eines Naphtols, so versuchte ich durch Kochen mit concentrirter Kalilauge eine Trennung zu bewirken.

Ich diggerirte deshalb den gelben Körper längere Zeit mit Kalilauge auf dem Wasserbad, wobei sich die Kalilauge rothbraun färbte.

Die ganze Masse wurde nun auf ein Filter gebracht und der Rückstand mit Kalilauge so lange ausgewaschen, bis die Kalilauge nicht mehr gefärbt wurde. Der in Kalilauge unlösliche Körper war jetzt vollkommen weiss, und enthielt, wie eine Probe mit Natrium ergab, keinen Stickstoff mehr.

Es scheinen sich also, bei der Destillation beständige Nitrochlornaphtaline beim Einwirken von

Chlor auf Nitronaphtalin gebildet zu haben, in denen aber die Nitrogruppe durch die Nähe der Chloratome beweglich geworden ist, so dass sie beim Kochen mit Kalilauge durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden kann.

Aus dem in Kalilauge ungelöst zurückbleibenden Körper konnten ausser kleinen Mengen des bei 96° C. (uncorr.) schmelzenden Trichlornaphtalins hauptsächlich zwei Körper durch vielfaches Umkrystallisiren, oder besser durch Destillation mit Wasserdämpfen, rein gewonnen werden.

Erstens ein bei 108° C. (uncorr.) schmelzender Körper, der aus Alkohol und Ligroïn in langen seidenglänzenden weissen Nadeln krystallisirt, nicht sublimirt und mit Wasserdämpfen destillirt werden kann. Die Analyse ergab ihn als ein **Trichlornaphtalin.**

Chlorbestimmung:

0,6341 gr. Substanz gaben:
1,1844 gr. AgCl, entsprechend
0,293 gr. Cl, entsprechend
46,22 % Cl.

Verbrennung:

0,2631 gr. Substanz gaben:
0,4978 CO_2, entsprechend
0,1355 gr. C, entsprechend
51,5 % C.

0,2631 gr. Substanz gaben:
0,00623 gr. H, entsprechend
2,37 % H.

Berechnet:		Gefunden:
C =	51,83 %	51,5 %
H =	2,16 %	2,37 %
Cl =	46,04 %	46,22 %.

Der andere Körper krystallisirt in langen weissen filzigen Nadeln aus Alkohol, kann nicht zur Sublimation gebracht werden und ist seiner Analyse nach ein **Tetrachlornaphtalin**, das bei 130 °C. (uncorr.) schmilzt.

Chlorbestimmung:

0,2846 gr. Substanz gaben:
0,5073 gr. AgCl, entsprechend
0,1506 gr. Cl, entsprechend
53,12 % Cl.

Verbrennung:

0,3426 gr. Substanz gab 0,5698 gr. CO_2
entsprechend 0,1554 gr. C, entsprechend
45,36 % C.

0,3426 gr. Substanz gaben 0,082 gr. H_2O,
entsprechend 0,00915 gr. H, entsprechend
2,67 % H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 45,36 %	45,11 %
H = 2,67 %	1,5 %
Cl = 53,12 %	53,42 %.

Dieses Tetrachlornaphtalin stimmt in seinem Schmelzpunkt mit dem von Faust und Saame[1], aus α-Dichlornaphtalintetrachlorid durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge dargestellten, überein.

Um nun zu noch höher chlorirten Naphtalinen zu gelangen, änderte ich die Bedingungen der Chlorirung des Nitronaphtalins dem früheren Versuch gegenüber dahin, dass ich die Chlorirung auch noch weiter fortsetzte, als die Entwicklung der rothen Dämpfe, die durch Einleiten von Chlor in siedendes Nitronaphtalin entstehen, beendet war. Ich leitete noch so lange Chlor zu, bis das Reaktionsprodukt in der Kälte zu einem krystallinischen Körper erstarrte.

α-Monochlornaphtalin war keines mehr vorhanden. Die braune Masse wurde zuerst mit Kalilauge gekocht: dabei ging ein grosser Teil in Lösung. Aus dem in Kalilauge unlöslichen Rückstand wurde durch Umkrystallisiren in grosser Menge das Tetrachlornaphtalin vom Schmelzpunkt 130° C. (uncorr.) erhalten neben dem bei 108° C. schmelzenden Trichlornaphtalin.

Ein höher substituirtes Chlornaphtalin konnte ich auf diese Weise **nicht** erhalten.

Dagegen scheinen sich bei diesen Reaktionen in geringer Menge niedriger schmelzende Produkte, wahrscheinlich Dichlornaphtaline, gebildet zu haben. Wie es scheint, werden diese Dichlornaphtaline bei der Destillation, durch addirtes Chlor, das dabei frei wird, weiter chlorirt, so dass sie aus dem Destillat nicht erhalten werden konnten. Ich suchte deshalb nach einem Weg, auf dem man unter Vermeidung der Destillation, die auch immer in Folge von Verkohlung mit grossem Substanzverlust verbunden ist, die Dichlornaphtaline aus dem dicken Oel isoliren kann. Ich gelangte denn auch zu sehr guten Resultaten bei der Destillation mit Wasserdämpfen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir durch Einleiten von Chlor in erhitztes Nitronaphtalin das dicke nicht mehr erstarrende Oel dar, das ich in einen Kolben gab und mit Wasserdämpfen destillirte. Zuerst ging in grösserer Menge α-Monochlornaphtalin über: Sobald das übergehende Oel anfing in der Vorlage zu erstarren, wurde dieselbe gewechselt; zugleich gab ich in den Kolben ca. 200 gr. Kalilauge, um die vorhandenen Nitrochlornaphtaline in Naphtole überzuführen. So wurde das mit Wasserdämpfen übergehende Produkt in acht Fraktionen aufgefangen und diejenigen Fraktionen, die gleichen Schmelzpunkt zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich schon nach zwei- bis

dreimaligem Umkrystallisiren Produkte, die einen constanten Schmelzpunkt zeigten.

Die in der ersten Fraktion erhaltenen Derivate krystallisiren aus Alkohol und Ligroïn in schönen weissen Nadeln, die einen Schmelzpunkt zwischen 47—49 ° C. (uncorr.) zeigen und der Analyse nach aus **Dichlornaphtalin** bestehen.

Chlorbestimmung:

0,3900 gr. Substanz gaben:
0,6365 gr. AgCl, entsprechend 0,142 gr. Cl,
entsprechend 36,42 % Cl.

Verbrennung:

0,2864 gr. Substanz gaben 0,5741 gr. CO_2,
entsprechend 0,1726 gr. C., entsprechend
60,63 % C.

0,2864 gr. Substanz gaben 0,088 gr. H_2O
= 0,097 H = 3,41 % H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 60,63	60,96 %
H = 3,41	3,05 %
Cl = 36,42	36,04 %.

Dieses Dichlornaphtalin stimmt in seinen physikalischen Eigenschaften mit einem von Faust und Saame[1] aus Naphtalintetrachlorid durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gewonnenen überein.

[1] Annalen 160. 70.

Aus der zweiten, dritten und vierten Fraktion, die annähernd gleichen Schmelzpunkt zeigten und deshalb zusammen umkrystallisirt wurden, resultirte ein bei 69° C. schmelzender, in schönen, weissen Nadeln aus Alkohol krystallisirender Körper, der nach der Analyse ebenfalls ein **Dichlornaphtalin** ist und mit dem von Atterberg[1] aus Chlornitronaphtalin und Phosphorpentachlorid erhaltenen identisch zu sein scheint.

Chlorbestimmung:

0,3211 gr. Substanz gaben 0,4741 gr. CO_2 und 0,0638 gr. H_2O, entsprechend 0,1293 gr. C und 0 00709 gr. H, entsprechend 60,7 % C und 3,33 % H.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 36,31 %	36,04
C = 60,70 %	60,91
H = 3,33 %	3,05.

Die fünfte und sechste Fraktion ergab nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen in weissen, filzigen Nadeln aus Alkohol krystallisirenden Körper, der bei 81° C. schmilzt und dessen Analyse auf ein Trichlornaphtalin stimmt, das mit dem durch Verseifen des Monochlornaphtalintetrachlorids erhaltenen identisch sein dürfte.

---

[1] B. 9. 1187.

Chlorbestimmung:

0,2312 gr. Substanz gaben:
0,4329 gr. AgCl =
0,1071 gr. Cl =
46,31 % Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 46,31 %	46,06.

Die aus der letzten Fraktion durch wiederholtes Auskrystallisiren aus Alkohol gewonnenen Nadeln zeigen den Schmelzpunkt 96° C. und stimmen, wie auch die Chlorbestimmung beweist, mit **dem Trichlornaphtalin**, das schon oben beschrieben ist, überein.

Chlorbestimmung:

0,3132 gr. Substanz gaben:
0,5873 AgCl =
0,1453 Cl =
46,41 % Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 46,41 %	46,06 %.

Geringe Mengen von höher schmelzenden Körpern gingen zuletzt noch mit Wasser-Dämpfen über. Es ist dies wahrscheinlich ein Gemenge des bei 108 ° C. schmelzenden Trichlornaphtalins mit dem bei 130 ° C. schmelzenden Tetrachlornaphtalin.

Bis jetzt hatte ich also durch directe Chlorirung von Nitronaphtalin nur Substitutionsprodukte erhalten: — Ich versuchte nun auch **Additionsprodukte** zu erhalten und verfuhr zu diesem Zwecke folgendermassen:

Nitronaphtalin wurde auf dem Wasserbad erhitzt, und dann so lange Chlor zugeleitet, bis die Masse beim Erkalten ein dickes Oel bildete.

Darauf wurde dieses Oel in ein Becherglas, das mit Kältemischung umgeben ist, gegossen und nun gegen 12 Stunden wieder Chlor zugeleitet. Die Masse bildet dann, namentlich nach längerem Stehen einen krystallinischen Brei. Derselbe wurde über Glaswolle abgesaugt und es blieb ein gelbes feuchtes krystallinisches Pulver zurück, das aus Chloroform in grossen schönen Krystallen auskrystallisirt, die den Schmelzpunkt 132°C. (uncorr.) haben. Die Analyse ergab ein Naphtalinderivat mit 5 Chloratomen.

Chlorbestimmung:

0,3681 gr. Substanz gaben:
0,8703 gr. AgCl =
0,2153 gr. Cl =
58,51 % **Cl.**

Verbrennung:

0,2409 gr. Substanz gaben:
0,358 gr. CO_2 =
0,0054 gr. C =
39,61 gr. **C.**

0,2409 gr. Substanz gaben:
0,0518 gr. H_2O =
0,006 gr. H =
2,49 % H_1.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7Cl_5$:
Cl = 58,51	58,29
C = 39,61	39,40
H = 2,49	2,30.

Der Schmelzpunkt von 132 ° und das ganze Aussehen des Körpers stimmt auf das bekannte **Monochlornaphtalintetrachlorid.**

Dass dieser Körper wirklich vorliegt, wurde dadurch bewiesen, dass durch Behandeln des Präparates mit alkoholischer Kalilauge, sofort eine lebhafte Reaktion eintritt unter Entstehung des bekannten Faust und Saame'schen Trichlornaphtalins vom Schmelzpunkt 81 ° C.

Bei diesem eben beschriebenen Versuche scheint sich nebenbei noch ein anderer, höher schmelzender Körper zu bilden, der aber der kleinen Mengen wegen nicht isolirt und analysirt werden konnte. Ich versuchte denselben zu erhalten durch Veränderung der Bedingungen beim Chloriren.

Ich erhitzte diesmal Nitronaphtalin nicht auf dem Wasserbad, sondern bis zur Siedetemperatur, und leitete Chlor ein, bis die Entwicklung der

rothen Dämpfe beendet war. Darauf goss ich das nicht mehr erstarrende Produkt in ein mit Kältemischung umgebenes Becherglas und leitete so lange Chlor zu unter öfterm Umrühren, bis die Masse breiartig wurde.

Dieser Brei, aus dem sich durch Krystallisiren kein Körper isoliren lässt, wurde auf Thonplatten gebracht und es wurde durch Umkrystallisiren des auf den Platten bleibenden festen Rückstandes ein Produkt gewonnen, das aus Alkohol in hellglänzenden flachen weissen Nadeln krystallisirt, welche den Schmelzpunkt 172 ° C. (uncorr.) zeigen. Dieser Körper ist gänzlich verschieden von dem α Monochlornaphtalintetrachlorid, das zwar auch hier in grosser Menge aus der Mutterlauge auskrystallisirt. Die Analyse ergab ein Naphtalinderivat mit sechs Chloratomen.

Chlorbestimmung:

0,2745 gr. Substanz gaben:
0,6947 gr. AgCl, entsprechend
0,1718 gr. Cl, entsprechend
62,63 % Cl.

Verbrennung:

0,2541 gr. Substanz gaben:
0,336 gr. CO_2, entsprechend
0,09132 gr. C, entsprechend
35,93 % C.

0,2541 gr. Substanz gaben:
0,0673 gr. H_2O = 0,0075 gr. H,
entsprechend 2,78 % H.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_6$:
C = 35,93 %	35,40 %
H = 2,78 %	1,78 %
Cl = 62,63 %	62,83 %.

Den Schmelzpunkt 172° C. hat dieser Körper mit einem von Widmann[1] dargestellten α-Dichlornaphtalintetrachlorid gemein. Widmann erhielt dasselbe beim Chloriren von α-Dichlornaphtalin.

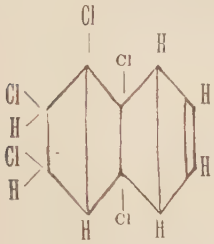
Liegt nun dieses α-Dichlornaphtalintetrachlorid wirklich vor, so muss daraus beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge ein Tetrachlornaphtalin resultiren, was auch der Fall ist. Ich erhielt daraus beim Verseifen das oben beschriebene **Tetrachlornaphtalin** vom Schmelzpunkt 130° C. (uncorr.).

Merkwürdig ist bei diesen beiden Additionsprodukten, dass immer vier Chloratome sich addiren, und es ist mir nicht gelungen, Produkte zu erhalten, die mehr oder weniger Chloratome addiren. Man kann sich diesen Vorgang auf Grund der von Prof. Claus aufgestellten Naphtalinformel erklären, in der nur sechs Kohlenstoffatome zu einem Ring verbunden, nach Art der aromatischen reagiren, wäh-

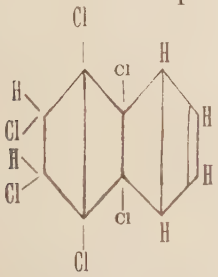
[1] Bulletin de la société chimique. 28. 511.

rend die übrigen vier mehr wie fette Kohlenstoffatome functioniren.

Wenn das Schema für die Naphtalinformel wäre: , so würde die Formel für das α Monochlornaphtalintetrachlorid:

 ,

für das α Dichlornaphtalintetrachlorid:



eine Erklärung geben, warum immer vier Chloratome sich addiren.

Ich wendete mich nun zu der Untersuchung des bei den meisten Versuchen nebenbei erhaltenen Naphtols und suchte mir zuerst grössere Mengen davon zu verschaffen.

Zu diesem Zwecke leitete ich in bis zur Siedetemperatur erhitztes Nitronaphtalin Chlor ein, bis keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr stattfand. Darauf erhitzte ich das entstandene dunkle Oel mit viel Natronlauge und hob immer die klare dunkelrothe Lösung ab und gab neue Natronlauge zu, bis keine gefärbte Lösung mehr entstand. Die dunkelrothe alkalische Lösung versetzte ich dann im Ueberschuss mit Schwefelsäure, worauf sich ein Körper in grosser Menge in Flocken abschied. Derselbe wurde auf dem Filter gesammelt, wo er ein dunkelbraunes Pulver nach dem Trocknen bildete, das wenig erfreulich aussah und durch kein Krystallisationsmittel zu reinigen war. Ich löste es deshalb wieder in Natronlauge auf und fällte wieder aus mit Schwefelsäure, jedoch nicht vollständig. Der Körper wurde jetzt mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann sublimirt. Er sublimirt in schönen gelblichweissen kleinen Nadeln in grosser Menge: Dieselben haben den Schmelzpunkt 108° C. (uncorr.).

Die Analyse ergab:

Chlorbestimmung:

0,212 gr. Substanz gaben:
0,2816 gr. AgCl =
0,06966 gr. Cl =
32,86 % Cl.

Verbrennung:

0,2113 gr. Substanz gaben:
0,4401 gr. CO_2 =
0,12001 gr. C =
56,79 % C.

0,2113 gr. Substanz gaben:
0,0644 gr. H_2O =
0,00716 gr. H =
3,39 % H.

Für ein Dichlornaphtol:

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 32,86 %	33,23 %
C = 56,79 %	56,34 %
H = 3,39 %	2,86 %
93,04 %	92,43 %.

Aus der Analyse erhellt, dass hier ein **Dichlornaphtol** vorliegt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, sublimirt leicht, zeigt den Schmelzpunkt 108° C., löst sich in Kalilauge in der Kälte schon sofort mit dunkelrother Farbe und wird aus der alkalischen Lösung durch Säure sofort wieder abgeschieden.

Mit rauchender Salpetersäure bildet es eine tiefrothe Lösung, aus der beim Eingiessen in Wasser sofort ein gelber Körper ausfällt, wahrscheinlich ein Nitrochlornaphtol.

Bei allen bis jetzt beschriebenen Versuchen wurde beim Chloriren von Nitronaphtalin die Nitrogruppe durch Chlor verdrängt.

Ich versuchte nun, Produkte zu erhalten, die neben der Nitrogruppe noch Chlor enthielten. Zu diesem Zwecke wandte ich einen Halogenüberträger an und zwar **Jod.**

Nitronaphtalin wurde im hohen Becherglas in kochendes Wasser gestellt und dann Chlor zugeleitet, gleichzeitig aber Jod zugegeben. Es findet eine heftige Salzsäureentwicklung statt, aber die roten Dämpfe von Stickstoffdioxyd treten nicht auf.

Nachdem die Salzsäureentwicklung beendet war, blieb beim Erkalten eine rötlich gefärbte Schmiere zurück, aus der durch Krystallisiren kein Körper isolirt werden konnte. Durch Kochen mit Kalilauge wurde das übrige Jod entfernt, und darauf die Schmiere zwischen Tonplatten gepresst. Es blieb auf den Platten ein gelblicher Körper zurück, der aus Alkohol in feinen gelblichen Nadeln, die den Schmelzpunkt 119 ° C. zeigen, krystallisirt. Wie eine Prüfung mit Natrium ergab, enthält derselbe noch Stickstoff, und ist seiner Analyse nach ein Mononitromonochlornaphtalin.

Analyse:

Chlorbestimmung:

0,3211 gr. Substanz gaben:
0,2252 gr. AgCl =
0,0557 gr Cl =
17,35 % Cl.

Verbrennung:

0,3778 gr. Substanz gaben:
0,8034 gr CO_2 =
0,2191 gr. C =
58,11 % C.

0,3778 gr. Substanz gaben:
0,1061 gr H_2O =
0,01212 H =
3,12 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,3347 gr. Substanz gaben im Kohlensäurestrom mit Kupferoxyd verbrannt:
28,5 cm Stickstoff.

Diese entsprechen bei einem Barometerstand von 733 mm und einer Temperatur von 14° C.
0,02383 gr. N =
7,12 % N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Cl$:
Cl = 17,25 %	17,11 %
C = 58,11 %	57,83 %
H = 3,12 %	2,8 %
N = 7,12 %	6,74 %.

Aus dieser Analyse ergibt sich direkt, dass hier ein **α-Mononitromonochlornaphtalin** vorliegt.

Chlorirung von α-Nitronaphtalin in Chloroformlösung mit Jod.

Während bei den bisher beschriebenen Versuchen Chlor auf geschmolzenes oder siedendes Nitronaphtalin einwirkte, setzte ich jetzt in Chloroform gelöstes Nitronaphtalin dem Chlorstrom aus, unter gleichzeitiger Anwendung eines Halogenüberträgers, wie Jod.

Das Entweichen von Salzsäuredämpfen zeigte an, dass eine Substitution stattfand; zugleich erwärmte sich die Flüssigkeit, so dass es nötig war, um das Wegdunsten von Chloroform zu verhüten, dieselbe mit einer Kältemischung zu umgeben.

Nach längerm Einleiten von Chlor schieden sich am Boden des Gefässes weisse glänzende Krystalle ab, die von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurden und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform einen constanten Schmelzpunkt bei 178° C. (uncorr.) zeigten.

Wie eine Probe mit Natrium zeigte, ist Stickstoff vorhanden.

Analyse:

Chlorbestimmung:

0,3575 gr. Substanz ergaben:
0,6483 gr AgCl =
0,1603 gr Cl =
45,84 % Cl.

Verbrennung:

0,3352 gr. Substanz gaben:
0,4728 gr. CO_2 =
0,1288 gr. C =
38,42 % **C.**

0,3352 gr. Substanz gaben:
0,07299 gr. H_2O =
0,004055 gr. H =
1,21 % **H.**

Stickstoffbestimmung:

0,4638 gr. Substanz
gaben 2,61 cm N:
Dies entspricht bei 740 mm Barometerhöhe und 19° C. Temperatur
0,02194 gr. N =
4,73 % **N.**

Gefunden:	Berechnet für ein $C_{10}H_3NO_2Cl_4$:
Cl = 45,84	45,63
C = 38,42	38,58
H = 1,21	0,98
N = 4,73	4,5.

Nach der Analyse liegt also ein **Mononitrotetrachlornaphtalin** vor.

Dasselbe krystallisirt aus Chloroform in weissen compakten Krystallen, aus Eisessig und Alkohol in

glänzenden weissen Blättchen. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig, konnte auch nicht zur Sublimation gebracht werden. Bei der Destillation zersetzt sich die Verbindung teilweise, was durch das Auftreten der roten Dämpfe von Stickstoffdioxyd angezeigt wird.

Mit Kalilauge behandelt, tritt rasch eine Zersetzung ein unter Bildung eines Naphtols, indem die Nitrogruppe oder eines der Chloratome durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Aus der dunkel gefärbten Lösung kann das Naphtol durch Säuren als brauner flockiger Körper wieder abgeschieden werden. Dasselbe wurde von mir bis jetzt noch nicht weiter untersucht. Es ist aber dieses Mononitrotetrachlornaphtalin nicht der einzige Körper, der bei der Chlorirung von Nitronaphtalin in Chloroformlösung mit Jod entsteht.

Nebenbei bildet sich in grosser Menge ein dickes, hellgelb gefärbtes, klebriges Oel, aus dem durch Krystallisation kein fester Körper isolirt werden konnte: Auch eine Destillation mit Wasserdämpfen ergab kein Resultat.

Es wurde deshalb das Oel der fraktionirten Destillation unterworfen. Zuerst gingen eine grosse Menge Jod- und Stickstoffdioxyddämpfe über; sodann stieg die Temperatur rasch bis c. 300° C. und es destillirte nun ein gelbrothes Oel, das in der Vorlage sofort zu einem krystallinischen Körper erstarrte, über.

Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen gelben Nadeln erhalten, die bei 115—120° C. schmelzen, aber, wie eine Chlorbestimmung zeigte, keinen einheitlichen Körper repräsentiren.

Da, wie eine Probe mit Natrium zeigte, noch Stickstoff, also noch die Nitrogruppe vorhanden ist, so wurden die gelben Nadeln mit Kalilauge gekocht. Dieselbe färbte sich sofort braunrot, indem ein Teil der Nadeln in Lösung ging, während der weitaus grössere Teil ungelöst blieb, aber vollständig entfärbt wurde. Aus der alkalischen Lösung konnte durch Säuren ein brauner flockiger Körper ausgeschieden werden, der aber noch nicht näher untersucht wurde.

Der in Kalilauge ungelöst bleibende Rückstand wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bis die dabei erhaltenen seidenglänzenden Nadeln einen constanten Schmelzpunkt von 124° C. (uncorr.) zeigten. Aus nachfolgender Chlorbestimmung erhellt, dass man es hier mit einem **Trichlornaphtalin** zu thun hat.

Chlorbestimmung:

0,2596 gr. Substanz gaben:
0,4874 gr. Chlorsilber,
entsprechend 0,12057 gr. Chlor
= 46,43 % Chlor.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_3$:
6,43 % Cl	46,01 % Cl.

Es lässt sich die Bildung des vorliegenden Trichlornaphtalins am besten erklären, wenn man annimmt, dass das Chlor zuerst ein Wasserstoffatom im Naphtalinkern substituirt und dann sich an das gebildete Nitrochlornaphtalin in vier Atomen addirt. Dieses nicht isolirbare Nitrochlornaphtalintetrachlorid wird dann bei der Destillation so zerlegt, dass eines der addirten Chloratome die Nitrogruppe verdrängt, was durch das Auftreten der roten Dämpfe von Stickstoffdioxyd bewiesen ist, während ein anderes Chloratom Wasserstoff substituirt, der dann mit dem übrigen addirten Chlor sich verbindet und als Salzsäure entweicht.

Es war nun zu erwarten, dass bei Anwendung anderer Halogenüberträger, als Jod, die gleichen Produkte resultirten: Dem ist aber nicht so.

Eine mit Eisenfeilen versetzte Chloroformlösung von Nitronaphtalin lieferte trotz Anwendung aller Vorsichtsmassregeln kein Nitrotetrachlornaphtalin.

Es bildet vielmehr das Reaktionsprodukt ein dunkles Oel, aus dem durch Krystallisation oder Destillation mit Wasserdämpfen kein fester, einheitlicher Körper isolirt werden konnte.

Bei einem Versuche dasselbe fraktionnirt zu destilliren, trat eine so stürmische Reaktion unter so grosser Wärmeentwicklung ein, dass die ganze Masse verkohlte.

Fassen wir noch einmal kurz die Resultate vorstehender Arbeit zusammen, so sind folgende Hauptmomente hervorzuheben:

1. Beim Chloriren von α-Nitronaphtalin bei hoher Temperatur entstehen hauptsächlich gechlorte Naphtaline.
2. Beim Chloriren von α-Nitronaphtalin bei gemässigter Temperatur entstehen hauptsächlich Chlornaphtalintetrachloride.
3) Beim Chloriren von α-Nitronaphtalin in indifferenten Lösungsmitteln mit Halogenüberträgern bei niedriger Temperatur entstehen Nitrochlornaphtaline.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, sowie Herrn Prof. C. Willgerodt, für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im April 1887.

Julius Bueb.